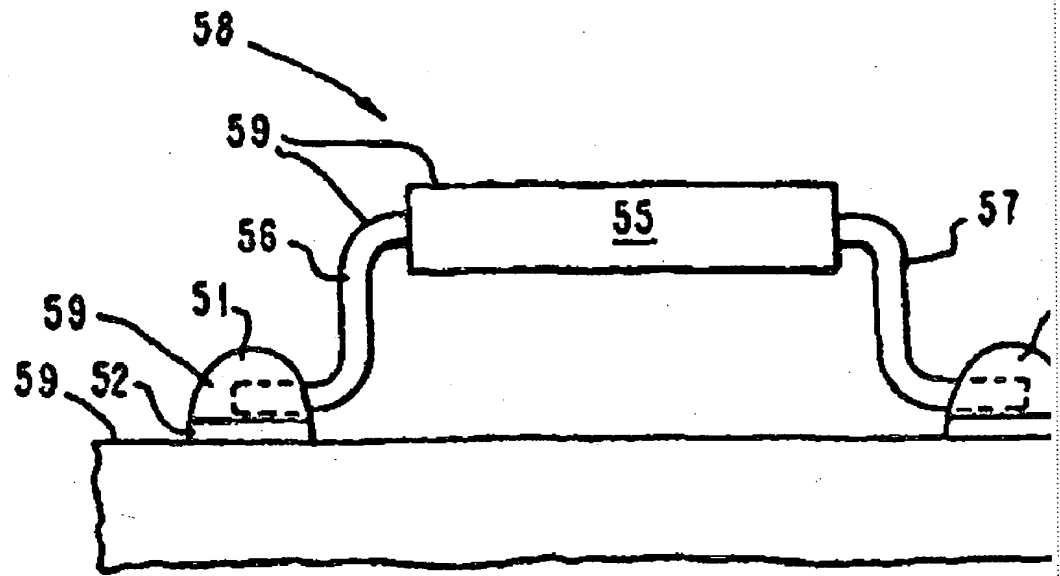


IPC코드	H01L 23/29 , H01L 21/56
출원번호/일자	10-1996-0038605 (1996.09.06)
공개번호/일자	10-1997-0023643 (1997.05.30)
공고번호/일자	- - (1999.08.16)
등록번호/일자	10-0215181-0000 (1999.05.21)
원출원권리	
원출원번호/일자	
최종처분내용	등록결정(일반)
국제출원번호/일자	
국제공개번호/일자	
심사청구여부	있음
심사청구일자/항수	1996.11.19 / 6
지정국	
출원인	인터내셔널 비지네스 머신즈 코포레이션 미국 ***** 뉴욕주 아몬크 뉴오차드 로드 (미국)
발명자/고안자	브루직 블라스타 아그네스 미국 ***** 뉴욕 아마웰크 베델 로드 ** (미국) 롤단 주디쓰 마리 미국 ***** 뉴욕 오시닝 윌로우 스트리트 ** (미국) 사라프 라비 에프. 미국 ***** 뉴욕 브리아클리프 마노르 노쓰 스테이트 로드 *** 코플레이 코트 엘 * (인도)
대리인	장수길 서울 중로구 내자동 219 한누리빌딩(김&장 특허법률사무소) (대한민국)
우선권 정보 (국가/번호/일자)	미국(US) (08/539,517) 19951006
출원의명칭	도전성은/중합체복합체의부식및용해방지구조물 (Corrosion and Dissolution Protection of a conductive Silver/polymer Composite)
초록	본 발명은 은 입자들과 이 은 입자들을 덮는 중합체를 함유하는 도전성 복합체에 관한 것으로, 본 발명에 따라서, 벤조트리아졸(BTA)과 같은 질소 함유 헤테로고리 유기 화합물을 더 포함시켜 불수용성 Ag 이온 착물을 형성시킴으로써 Ag 용해및 이온 이동도를 감소시킨다. 본 발명은 습기와 전기장이 존재할 때에 통상의 높은 Ag 이온 이동도 때문에 도전성 복합체의 은 용해나 부식 현상이 생기는 문제를 해소한다.
대표청구항	습기에 노출될 시에 Ag의 전기 화학적 이동도가 감소되는 구조물에 있어서,기판 표면 상에 제1 도전 영역을 갖는 제1 기판은 입자들 및 적어도 하나 이상의 중합체를 함유하되, 상기 제1 도전 영역 상에 전기적으로 접촉된 상태로 위치한 도전성 복합체(conductive composite), 및 상기 도전성 복합체 상에 위치한 질소 함유 헤테로고리 유기 화합물(heterocyclic organic Compound)을 함유한 코팅재를 포함하며, 상기 헤테로고리 유기 화합물의 분자들이 상기 중합체 내에 분포된 것을 특징으로 하는 Ag의 전기 화학적 이동도 감소 구조물. 습기에 노출될 시에 Ag의 전기 화학적 이동도가 감소되는 구조물에 있어서,기판 표면 상에 제1 도전 영역을 갖는 제1 기판,은 입자들 및 적어도 하나 이상의 중합체를 함유하되, 상기 제1 도전 영역상에 전기적으로 접촉된 상태로 위치한 도전성 복합체(conductive composite), 및 상기 도전성 복합체 상에 위치한 질소 함유 헤테로고리 유기 화합물(heterocyclic organic Compound)을 함유한 코팅재를 포함하며, 상기 헤테로고리 유기 화합물의 분자들이 상기 중합체 내에 분포된 것을 특징으로 하는 Ag의 전기 화학적 이동도 감소 구조물.

대표도면



공개전문 공개 전문보기

공고전문 공고 전문보기

책자공보 책자 공보보기

정정공고 -

등록사항 등록사항 보기

심판사항 -

행정처리

111996013541270	(19960906)	특허출원서
111996013541315	(19960906)	우선권주장증명서류제출서
111996013541461	(19960906)	대리인선임신고서
151996005504027	(19960921)	확정분류입력
111996013541517	(19960924)	우선권주장증명서류제출서
111996013541652	(19961119)	명세서등보정서
111996013541708	(19961119)	출원심사청구서

111996013541843	(19970708)	대리인사임신고서
411999000035067	(19990104)	출원인정보변경(경정)신고서
411999001751782	(19990126)	출원인정보변경(경정)신고서
991999002096058	(19990202)	업무분장에 의한 심사관변경
991999002274977	(19990202)	업무분장에 의한 심사관변경
411999004211472	(19990305)	출원인정보변경(경정)신고서
991999003971714	(19990329)	분류변경신청서
951999012388813	(19990424)	등록사정서
412004000060636	(20040106)	출원인정보변경(경정)신고서
412004506930778	(20040823)	출원인정보변경(경정)신고서

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. 6
H01L 23/29
H01L 21/56

(45) 공고일자 1999년08월16일
(11) 공고번호 10-0215181
(24) 등록일자 1999년05월21일

(21) 출원번호	10-1996-0038605	(65) 공개번호	특1997-0023643
(22) 출원일자	1996년09월06일	(43) 공개일자	1997년05월30일
(30) 우선권주장	8/539,517	1995년10월06일	미국(US)
(73) 특허권자	인터내셔널 비지네스 머신즈 코포레이션 포만 제프리 엘 미국 10504 뉴욕주 아몬크		
(72) 발명자	브루직 블라스타 아그네스 미국 10501 뉴욕 아마월크 베델 로드 23 홀단 주디스 마리 미국 10562 뉴욕 오시닝 윌로우 스트리트 15 사라프 라비 에프 미국 10510 뉴욕 브리아클리프 마노르 노쓰 스테이트 로드 333 코플레이 코트 엘 8		
(74) 대리인	장수길		
심사관 : 양희용			

(54) 도전성 은/중합체 복합체의 부식 및 용해 방지구조물

요약

본 발명은 은 입자들과 이 은 입자들을 덮는 중합체를 함유하는 도전성 복합체에 관한 것으로, 본 발명에 따라서, 벤조트리아졸(BTA)과 같은 질소 함유 헤테로고리 유기 화합물을 더 포함시켜 불수용성 Ag 이온 착물을 형성시킴으로써 Ag 용해 및 이온 이동도를 감소시킨다. 본 발명은 습기와 전기장이 존재할 때에 통상의 높은 Ag 이온 이동도 때문에 도전성 복합체의 은용해나 부식 현상이 생기는 문제를 해소한다.

명세서

[발명의 명칭]

도전성은 중합체 복합체의 부식 및 용해 방지 구조물

[도면의 간단한 설명]

도 1은 물방울에서 측정된 Ag 박막과 Ag 복합체 시료에 대한 동전위 분극곡선들(potentiodynamic polahzation cunes)을 나타낸 그래프.

도 2는 Au 박막과 Au 페이스트(paste)에 대해 측정된 동전위 분극 곡선들을 나타낸 그래프.

도 3은 Ag 복합체에 대해 측정된 동전위 분극 곡선들을 나타낸 것으로, 물(곡선 1)(곡선 2는 알콜 함유 0.2 M BTA; 곡선 3은 알콜 함유 0.2 M CH3BTA 알콜)에서의 측정 이전에 60 oC, 3분동안 알콜 아졸(azole) 용액 중에 침지된 Ag 페이스트에 대해 0.01 M BTA의 수용액(곡선 1의 경우)과 삼포 증류 방향수(pledistmed water)(곡선 2와 3의 경우)에서 측정된 곡선들의 그래프. 미처리 Ag 페이스트에 대해 물에서 측정하여 구해진 데이터는 비교용으로 곡선 4에 도시됨.

도 4는 Ag 복합체에 대해 CH3-BTA/알콜 혼합물로 처리한 다음에 무개 용기에 4개월 저장한 후에 물속에서 측정된 동전위 곡선(곡선 1), 비교용으로 주어진 비보호 페이스트(unprotected paste)에 대해 측정하여 구해진 동전위 곡선(곡선 3) 및 보호 페이스트에 대해 처리후 수시간 측정하여 구해진 동전위 곡선(곡선 2)을 나타낸 그래프.

도 5는 Ag 복합체에 대해 CH3-BTA/알콜 혼합물로 처리한 다음에 잉여 CH3-BTA 분말을 내포한 폐용기에 실온에서

4개월 저장한 후에 물속에서 측정된 동전위 곡선(곡선 1), 비교용으로 주어진 비보호 페이스트에 대해 측정된 동전위 곡선(곡선 3) 및 보호 페이스트에 대해 처리후 수시간 측정하여 구해진 동전위 곡선(곡선 2)을 나타낸 그래프.

도 6은 물속에서 0.5V(점선)와 1.0V MSE(실선)에서 아졸-알콜 처리 페이스트의 정전위 산화(potentiostatic oxidation) 중에 시간에 따른 전류 밀도 변화를 나타낸 그래프. 시료는 전기화학적 시험을 거치기 전에 6개월 동안 아졸 함유 용기에 저장하였음.

도 7은 0.15V에서 미처리 Ag 페이스트의 정전위 산화 중에 시간에 따른 전류 밀도 변화를 나타낸 그래프. 2가지 별도의 실험 결과가 도시됨.

도 8은 전도성 복합체와 이 복합체에 피복되어 리드 프레임 내의 집적 회로칩가 인쇄 회로 기판에 무부식 표면 실장(conosion free surface mounting)될 수 있도록 하는 코팅재에 대한 개략도.

도 9는 도전성 페이스트와 그 위에 피복된 코팅재를 이용하여 집적 회로칩과 인쇄 회로 기판간의 플립 칩(flip chip) 부착을 설명하기 위한 개략도.

도 10은 밀봉체(encapsulant)를 첨가한 상태에서의 도 9에 도시된 플립 칩 부착을 설명하기 위한 횡단면도.

도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명

50,62:인쇄 회로 기판 51,53,68:도전성 복합체

52,54:도전 영역 55:리드 프레임

56,57:도선 58,61:조립체

59,69:코팅재 60:플립 칩

64,66:패드 68:도전성 페이스트

70:밀봉체

[발명의 상세한 설명]

[발명의 목적]

[발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술]

본 발명은 은/중합체 복합체들(silver/polymer composites), 특히 이 복합체에 Ag-착물(complex)을 형성하여 은 용해와 전해 이동(electrolytic migration)을 감소시키는 화학적 코팅재에 관한 것이다.

열경화성 및 열가소성 절연 중합체도 이것에 은, 팔라듐, 주석, 흑연, 금 등과 같은 금속성 분말 입자를 로드(load)시키면 전도 성질을 가질 수가 있다. 이 전도성질을 갖게 된 복합체 또는 페이스트는 잠재적으로 응용될 수 있는 분야가 많다.

이런 재료는 정전 방전 보호(electrostatic discharge protection)나 전자기 간섭 차폐(electromagnetic interference shielding)용으로 사용될 수 있고, 또 PbSn 땀납을 대체할 수 있는 상호 접속 기술(interconnect technology)용 접착제로서도 사용될 수 있다. Ag는 도전성이 우수할 뿐만 아니라 그 산화물 작용면(oxide layer surface) 때문에 접착제로서도 잘 이용되는 금속이다. 전자 공학 분야에서 Pb 함유 땀납이 폭넓게 이용되고 있는 것은 환경측면에서 관심사이며 Pb를 금지하는 법규 제정도 고려중에 있다. Ag 입자가 채워진 복합체는 도전성이 우수해 상호 접속 응용 분야에 많이 이용되지만, 상호 접속이 특히 1 mm 이하로 근접해 있으면 내식성 및 내용해성(corrosion and dissolution resistance)이 극히 중요하게 된다. 복합체가 도전성을 갖기 위해서는 로딩(loading) 레벨이 높아야 한다. 즉, 50 중량% 이상의 금속 분말을 함유하여야 한다. 상속 접속은 여러가지 환경적 조건과 전압 인가하에서 실시되는데, 여기서 Ag 이온이 용해되면 전해 이동이 생기거나 수지상 조직(dendrite)이 형성되어 결국은 전기 단락이나 개방이 일어날 수가 있다. 따라서, 전위가 인가된 상태에서 습기 존재시 용해되는 복합체 내의 금속의 투자율(susceptibility)로 인해 디바이스 동작시 문제가 생길 소지가 있다.

1989년 4월 11자로 Kobayashi 등에게 허여된 미국 특허 제4,821,148호에서는알루미늄 전극과, 은 전극을 갖는 리드 프레임과, 그리고 이 전극들을 접속하는 구리선을 구비한 반도체 디바이스를 3분 동안 에틸 알콜 중의 벤조트리아졸 용액 내에 침지시켜 반도체 디바이스 위에 금속 유기 화합물을 형성하였다. 은 전극 표면 상에는 Ag-벤조트리아졸막이 형성되었고, 구리선 표면 상에는 Cu-벤조트리아졸막이 형성되었고, 알루미늄 전극 표면 상에는 Al-벤조트리아졸막이 형성되었다. 이 막들은 물에 대한 내식성뿐만 아니라 패키지 디바이스에 사용되는 물딩 수지에 대한 접착성을 향상시키는데 효과적이다.

[발명이 이루고자 하는 기술적 과제]

본 발명에 따라서, 습기 노출시 Ag의 전기 화학적 이동도(mobility)가 감소되는 구조물에 있어서, 기판 표면 상에 제1 도전 영역을 갖는 제1 기판, 은 입자와 중합체를 함유하며 상기 제1 도전 영역 상에서 이것과 전기 접촉된 도전성 복합체, 및 상기 도전성 복합체 위에 위치한 질소 함유 유기 화합물을 함유한 코팅재를 포함하며, 상기 헤테로고리 유기 화합물의 분자들이 상기 중합체 내에 분포되어 있는 구조물이 제공된다.

상기 헤테로고리 유기 화합물의 분자 농도는 상기 코팅재에서부터 농도 기울기를 형성하도록 상기 중합체 내에 분포될 수 있다.

본 발명의 이들 및 기타 다른 목적, 특성, 잇점들은 첨부 도면을 참조한 이하의 상세한 설명으로부터 더욱 명료해 질 것이다.

[발명의 구성 및 작용]

용해 데이터를 구하기 위하여 은 입자를 고밀도로 로딩시킨 중합체/금속 복합체(PMC) 막을 실험실에서 제작하였다. 적당한 도전성 페이스트, 복합체, 및 전기적 상호 접속을 형성하기 위한 이들의 이용에 대한 더 자세한 설명을 위해서는 본 명세서에 참조로 내포된 1994년 11월 15일자로 출원된 발명의 명칭이 "전기적 상호 접속용 무리드 도전성 복합체(Lead Free Conductive Composites for Electheca1 Interconnections)인 미국 특허 출원 제08/339,609호를 참조하면 된다.

벤조트리아졸(BTA) 및 BTA 유도체를 갖는 또는 갖지 않는 삼포 증류 방향수에 대해 전기 화학적 테스트를 실시하였다. 상기 미국 특허 제4,821,148호에서는 물론 실험실에서의 작업에서도 동일한 조건 하에서 Cu와 유사한 방식으로 Ag가Ag-BTA 박막층을 형성함을 보여주었다. 그렇지만, Ag-BTA 박막의 보호 성질은 실증되어 있지 않다. 본 명세서에서 기술된 결과들은 BTA가 나타내는 보호 성질을 관찰하여 Au 입자들로 처방된 유사한 페이스트에 의해 구해진 결과들과 비교하여 설명된다.

유리 기판 상에 1.9 x 3.2 Cm의 칫수 및 25 내지 40 μ m의 두께를 갖는 블랭킷(blanket) 막으로서 중합체/은 도전성 접착제(PSCA) 시료들을 제작하였다. 페이스트 제작시에 Ag 또는 Au 입자(통상적인 로딩율은 88 중량%)를 사용하였다.

일부 시료들은 부식 작용에 대한 전기 화학적 평가 이전에 복합체에 1000 ppm 벤조트리아졸(BTA)을 첨가하였다. 일부 시료들은 부식 작용에 대한 전기 화학적 평가 이전에 10-2M BTA의 수용액 중에 10분 동안 침지시켰다. 일부 시료들은 어떤 선택된 전해질에서의 부식 작용에 대한 전기 화학적 평가 이전에 0.02 M 및 0.2 M 농도의 BTA 또는 5 메틸 BTA의 알콜 용액 중에 3분 동안 침지시켰다. 알콜-아졸용액의 온도는 실온(RT) 내지 60 oC 범위로 조절하였다.

전기 화학적 테스트를 위한 0.32 cm²의 면적을 노출시키는 데는 도금 테이프(plating tape)를 사용하였다. 전지도 거름 종이에 의해 서로 분리된 카운터 전극(counter electrode)으로서의 pt 메쉬(mesh)와 기준 전극으로서의 황산 제1 수은(mercurous sulfate) 전극(MSE, K₂SO₄ 포화 용액 포함)을 내포한다. 이 전지 설계는 브이. 브루직(V. Brusic) 등이 저널 일렉트로켄 소사이어티(J. Electrochem Soc.)136,42,(1989)에 발표한 박막 자기 디스크의 부식(Conrosion of Thin Film MagneticDisk):탄소 오버코팅의 갈바니 효과(Galvanic Effects of the Carbon Overcoat)"에 기재되어 있다. 이 전지는 소량의 전해질(즉, 0.01 ml 정도), 그리고 통상적으로 취급이 어렵거나 도전율이 낮은 전해질용으로도 적당한 것으로 나타났다. 전극들이 서로 근접해 있기 때문에 큰 오믹 전위 강하(ohmic potential drop) 없이 물속에서 전지를 테스트하기에 적합하다. 순수한 물을 전해질로 사용하게 되면 제품 세정과 같은 처리 과정이나 습기 분위기(humid atmosphere)에 노출될 시에 적용되는 조건과 흡사한 조건을 갖게 된다. 전기 화학적 테스트는 부식 전위 측정으로 이루어져 있으며, 이 측정은 부식 속도를 결정하기 위하여 직선 편광(linear polarization) 측정에 의해 규칙적인 시간으로 차단되었다. 약 10분 후에, 개방 전위(open potenhal)가 안정치(2 mV범 이하로 변화하는 것)에 도달하면, 동전위 스위프(sweep)를 적용시켰다. 스위프 속도는 1 mVsec로 하여 부식 전위 이하인 250 mV에서 시작하여 1.3 V 대 MSE에 도달시켰다. 수차례의 테스트에서 일정한 양극 전위를 인가하고 전류를 연속적으로 기록함으로써, 즉 정전위 제어로서 Ag 페이스트의 용해를 조사하였다. 전해질로는 BTA 또는 아졸 유도체가 있는 또는 없는 물을 사용했다.

대부분의 전기 화학적 테스트는 페이스트 제작 후 수시간 이내에 실시하였다. 일부 실험은 무개 용기나 건조 CH₃-BTA 저장소를 내포한 폐 용기 속에 시료를 수개월간 저장한 후에 실시하였다.

몇 가지 실험에서는 Ag 박막을 이용하여 은 표면 상의 Ag-아졸막의 유무와그 두께를 알아보기 위해 편광 해석법

(ellipsometry)를 이용하였고, 막성분을 알아보기 위해 비행 시간 스택틱(time-of-flight static) SIMS를 이용하였다.

은의 양극용해- 회귀하지만, 은은공기가포화되어 있는물에 약 $1 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 또는 0.002 nm분의 부식 속도로 용해된다. 순수한 은에 대해서 구해진 결과들이 도 1에 도시되어 있다. 양극 전위를 증가시키에 따라, 열역학적으로 원자가 높은 은 산화물이 형성될 것이라는 예견에도 불구하고 은 용해가 급속히 증가한다(3). 명백히, 형성될 것으로 예견되는 산화물들, 즉 Ag_2O , Ag_2O_2 , 및 Ag_2O_3 중 어느 것도 진정한 보호막이 되지 못하며, 높은 양극 전위에서는 Ag는 주어진 실험면적에 대해 PAR273 전전위의 측정 한계를 초과하는 전류에 따라용해된다. 가장 높게 측정된 전류 밀도인 10 A/cm^2 는 $3.6 \times 10^{-3} \text{ nm/초}$ 의 용해 속도(이들 양극전위에서는 Ag는 3개의 전자 교환에 따라 용해된다고 가정)에 해당한다. 물속에서 측정된 이들 매우 높은 양극 속도는 수용액 중의 은의 양극 작용(4)과 전자 산업에서의 수많은 경험(5)으로부터 이미 알려진 것을 확인해 준다. 즉, 습도와 바이어스(bias)가 있을 때, 은은 매우 비활성적이거나 용해가 매우 잘되는 은 산화물을 형성한다. 용해된 이온은 흡수된 물 층의 도전율을 증가시키며 전기장의 영향으로 쉽게 이동하여, Ag 수지상 조직의 적층물인 음극 반응용 반응물을 제공한다. 따라서 물방울 중의 양극 전류의 크기는 상호 접촉 응용분야에서의 전기적 단락을 일으키기 쉬운 점에 대한 상대적 측정량이다. 도전성 복합체에서 금속 유효 범위-Ag 페이스트의 (기하학적 면적당) 전류 밀도로서 측정된 부식 속도는 대략 도 1에서의 Ag 박막의 크기보다 작은 크기정도이다. 이것은 반응에 이용될 수 있는 금속의 실제 면적이 유효 면적의 약 10% 또는 이 특정 페이스트에 대한 중합체 유효 범위가 약 90 %라는 것을 나타낸다.

나머지 면적은 막을 갖고 있지 않거나 매우 얇은 막의 절연 중합체를 가지고 있다.

Au페이스트의 용해- Ag 페이스트와비교해서, Au 입자를가진PMC 막은 도 2에 도시된 바와 같이 높은 양극 전위에서는 물론 부식 전위에서도 아주 낮은 전류가 흐른다. Ag의 경우에서처럼, 페이스트의 외관상 금속 유효 범위는 부식전위에서의 용해 속도로부터 판단해서 약 90 %이다. Au 페이스트는 0 V 이하의 관찰된 전류 피크를 설명할 수 있는 (배합(fomulation) 중의 Ag 페이스트의 사전(previous) 밀링 작업(mming)으로부터의) 약간의 Ag로 오염될 가능성이 있다. Au 및 Ag 페이스트 모두가 약 0.8 V 이하의 비교적 낮은 양극 전류를 나타낸다. 측정된 전류 밀도인 약 10^{-7} /cm^2 는 주사(scan) 동안의 2중층의 충전으로 인한 전류보다 대략 10배 정도 더 높다. 20 UF/cm^2 의 2중층 용량(capacitance)에 대해서는 용량성 전류는 대략 $2 \times 10^{-7} \text{ /cm}^2$ 가 될 것이다. Au 용해에 의해 양극 전류가 생겼다면, 평균 Au 제거 속도는 $1.1 \times 10^{-3} \text{ nm/초}$ 일 것이다. 0.8 V 이상의 전위에서의 양극 전류 증가는 산소 방출에 기인하는 데, 이 증가는 동일 전위에서의 Ag 용해 속도보다 훨씬 느리게 진행된다.

Ag의용해에대한BTA및CH3BTA의영향- 10^{-2} MBTA 를 갖는 물에서 측정된 동전위 곡선은 도 3에 도시된 바와 같이 Ag 용해 속도의 현저한 감소를 보여준다. 부식 전위의 증가와 부식 속도의 감소는 이러한 억제자의 존재가 Cu 부식에 대한 BTA의 영향(6)에 대해 기술한 것과 유사하게 전체 부식 과정에서 양극반응의 속도를 우선적으로 낮출 것임을 시사한다. 그러나, 구리의 경우에서와는 달리, BTA는 높은 양극 전위에서 훨씬 더 효과적이며, 평균 용해 속도는 물 만에서 측정된 것보다 104배 이상 더 느리다. 더우기, BTA가 존재하는 상태에서의 Ag 페이스트의 양극 용해 속도는 순수한 Au 페이스트에 대해 측정된 속도와 거의 동일할 정도로 느리다.

BTA 수용액에 침지시키고, 이를 물로 세정한 다음에 N_2 건조시킨 Ag 박막에 대한 편광해석 데이터는 약 3 nm의 두께를 갖는 표면막이 형성되었음을 보여준다. 이것은 유사한 환경 하에서 산화 Cu 표면 상에 정상적으로 형성된 Cu-BTA막 두께, 즉 2.5 nm(6,7)와 매우 유사하며, Fe, Ni, 또는 Si와 같은 금속을 약하게 흡착하는 측정된 BTA 막(막 두께는 0.5 nm 이하임) 보다 더 두껍다. 비행시간 스택틱 SIMS 데이터는 이 막이 Ag-BTA임을 보여준다. Ag^+ 이온은 아마 벤조트리아졸 링에서 Cu-BTA 착물의 Cu^+ 이온과 동일한 장소를 점할 것이다. 그러나, Cu상의 Cu-BTA와는 대조적으로, Ag 상의 얇은 Ag-BTA는 BTA 저장소없이 물에서의 부식을 다시 테스트할 경우에 최소한의 부식 방지 효과만을 보여준다. 높은 양극 전위에서는 BTA에의 종전 노출의 효과가 전혀 나타나지 않는다. 따라서, 아졸의 진정한 유리한 효과는 이 억제자가 저장소로서의 용액내에 존재하였을 때에만 관찰되었다.

BTA와 그 유도체의 열적 불안정성은 잘 알려져 있기 때문에(6,7), 페이스터링 제조(pastering fabrication)에 BTA를 첨가하는 것은 내장형(built-in) 아졸 저장소의 제작에서 성공할 것으로는 예견하지 않았다. 이것은 실제로 실험에 의해 확인되었다. 그러나, 완성된 복합체를 알콜-아졸 용액에 침지시키면 표면막이 생겨도 3에 도시된 바와 같이 후속 과정에서 물에 노출시키도 이 표면막 때문에 복합체가 잘 보호되었다. 알콜-아졸 용액에 침지시킨 다음에 세정없이 건조시킨 Ag 박막을 눈으로 관찰하고 또 편광해석법으로 조사해본 결과 두꺼운 백색의 막이 존재함을 보여준다. 알콜로 세정한 후에 그 박막은 광택을 갖게 되고, 편광해석법으로 조사해본 결과 약 3nm 두께의 막이 존재함을 보여주고 있다. 따라서, 이러한처리 과정에서는 얇은 Ag-BTA 착물을 형성하는 것은 물론 침전된 비착물 아졸(precipitated, non-complexed, azole)에 의해 페이스트 내의 미세 구멍이 막혀진다.

내장형 아졸 저장소의 유리한 효과는 아졸-알콜 용액의 농도와 온도 증가에 따라증가하였다. 가장효과적이며 재생 가능하게 측정된보호효과는 50t 또는 60 oC에서 3분 동안 가해진 진한 아졸 용액(0.2 M 이상)에서 관측되었다. 테스트한 2가지 아졸 중에서 CH_3BTA 가 더욱 효과적인 보호 효과를 보여주었다. 최량의경우에는 이러한 저장소는 물에서의

양극 용해를 104배(BTA의 경우)에서 105배(CH3BTA의 경우) 감소시켰다. 최량의 상태 하에서, Ag 용해는 물에서의 Au 페이스트에 대한 측정치에 근접하였고, Au 페이스트는 여전히 10배 정도 더 양호하였다.

페이스트의 가장 중요한 성질 중의 하나인 도전성은 아줄 저장소의 적용에 의해 면하지 않는다. 그러나, 이러한 처리의 몇가지 단점, 예컨대 처리된 부분의 외양에 대한 영향이나 표면 도전성에 대한 영향이 생길 수가 있다. 이 변형된 표면 외양은 세정없이 아줄을 적용한 결과로서 노출 영역 전체에 걸쳐 잔류 불균일막이 존재하게 된다. 표면 도전성에 대한 영향은 쉽게 예측할 수 없다. 이 막은 그 자체로서는 전도성이 없고 회로 내에서 전기적 고장을 일으키지는 못한다.

BTA는 물에 용해되면 용액의 도전성을 증가시킨다. 0.01M BTA는 물에서만 보다는 10배 이상의 전도성을 갖게 한다. 따라서, 처리된 부분들이 높은 상대 습도에 노출되면, 흡착된 물층에서의 아줄 용해는 그 막의 도전성을 증가시켜야 한다.

그러나, 아줄 처리된 표면(8)에 대해서는 표면 습기가 감소될 것으로 예상된다. 습기에 노출된 전자 회로의 작용에 대한 아줄 박막의 전체 영향에 대해서는 장래에 실험적으로 평가할 것이다.

아줄-알콜 용액으로 처리한 시료에 대해 기록한 동전위 곡선들은 전류 불안정성의 레벨을 보여주고 있다(도 3-5). 기록된 잡음의 원인은 완전히 이해되지 않지만, 거치른 복합체 표면의 동적 습윤(dynamic wetting), Ag의 고속 국소화 용해 및 용해된 아줄과 Ag 이온의 자연 반응에 어느 정도 근거하고 있을 것으로 본다.

대조적으로, 정전위 실험에서 아줄-알콜 처리된 시료에서 얻어진 양극 전류는 매우 안정하다. 도 6은 CH3-BTA로 처리하여 잉여 아줄을 내포한 폐용기속에 6개월 이상 저장한 다음에 각각 0.5 및 1.0 V MSE에서 20분 동안 물에서 산화시킨 시료에 대한 전류 밀도-시간 곡선들을 도시한 것이다. 0.15 V에서 산화된 미처리된 페이스트에 대한 유사한 데이터는 도 7에 도시되어 있다. 정상 상태 전류 밀도들은 도 1과 5에 도시된 동전위 분극 곡선들로부터 예측되는 동작에 근접하여 따른다. Ag의 산화가 빨라서 산화물의 표면 거칠기, 용해, 및 침전이 현저하게 생겨서 전류밀도에 큰 변화를 일으키게 된다. 용해 속도는 도 7에 도시된 바와 같이 0.15 V에서 0.15 A/cm² 크기 정도이다. (비교해 보면, Ag 박막에서 얻어진 전류가 더 크고 훨씬 잡음이 많다.) 아줄-알콜처리된시료는 0.15V에서 1x10⁻⁷ A/cm² 이하, 0.5V에서 3.7 x 10⁻⁸ A/cm², 1.0 V에서 3.1 x 10⁻⁷ A/cm²을 나타낸다. 따라서, 다시, 아줄-알콜 처리에 의한 용해 속도의 감소는 적어도 105배 정도이다.

BTA와 CH3-BTA는 비교적 높은 증기압(40 °C에서 각각 0.09 및 0.02 mmHg)을 갖고 있고, 비착을 아줄에 의한 페이스트 보호는 시간에 따라 감소해야 한다. 따라서, 무개 용기 속에 저장되어 있는 박막들과 CH3-BTA 분말이 첨가되어 있는 폐용기속에 저장되어 있는 박막들에 대해 CH3-BTA/알콜 처리를 행한 후에 4개월마다 전기 화학적 테스트를 반복하였다. 그 결과는 도 4와 5에 주어져 있다. 무개 용기 속에 저장된 시료는 높은 양극 전위에서 용해 속도 뿐만 아니라 부식 속도에 있어서도 CH3-BTA 적용 직후에 측정된 것보다 다소 크지만, 용해는 여전히 도 4에 도시된 미보호된 페이스트에 대해 측정된 것보다 약 104배 정도 더 느리다. CH3-BTA 분말 저장소를 갖는 폐용기 속에 저장된 시료는 내식성과 내용해성이 향상되었으며, 그 전체 활성도 도 5에 도시된 Au 페이스트에 대해 측정된 것보다 작다.

페이스트 제조에 이용된 중합체는 Ag 입자들에 90 % 이상의 유효 범위를 제공하며 이에 대응하여 Ag 부식 및 용해가 감소하게 된다. 보호 작용에도 불구하고 양극 전위에서의 은의 용해는 전류 밀도를 10⁻¹ A/cm²에 이르게 하는데, 이것은 산소 방출 속도를 훨씬 초과하며 적어도 35.6 nm/초의 Ag 제거 속도에 해당한다.

BTA를 함유한 수용액에서는 Ag 입자의 양극 용해가 크게 감소된다. 이 페이스트의 작용은 산소 방출 반응조차도 크게 억제된다는 사실을 제외하고는 Au 페이스트의 작용과 유사하게 된다.

BTA나 5CH3BTA를 갖는 습윤 혹은 건조 저장소는 복합체를 높은 온도에서 알콜-아줄 혼합물에 잠깐 침지시킨 후에 질소 건조를 행함으로써 복합체 내에 만들어질 수 있다. 대부분의 잔류막은 비착물 BTA 또는 5CH3BTA로부터 만들어진 것이다. 이들 막은 증기압이 비교적 크기 때문에(BTA에 대해서는 0.09 mmHg, 5CH3BTA에 대해서는 0.02 mmHg), 시간이 경과함에 따라 사라져야 한다. 이들 막중 어느 한쪽 막의 효과적인 보호는 이 막들이 고체 아줄 저장소로 밀봉 상태를 유지한다면 무한정 연장될 수가 있다.

도 8을 참조로 설명하면, 유기 중합체, 세라믹 등으로 될 수 있는 인쇄 회로기판(50)에는 다수의 단자점(terminal point), 전기 접촉부, 패드, 또는 도전 영역(52,54)이 구비되어 있다. 전기 접촉부(52,54)는 도선 또는 도선관(56,57)에 의해 리드 프레임(55) 내의 집적 회로칩과 전기적 통신 또는 전기적 접촉 상태에 있기 때문에 인쇄 회로 기판(50)과 리드 프레임(55) 내의 집적 회로 칩 사이에는 전기적으로 통신된다. 전기 접촉부(52, 54) 상에는 도전성 복합체(51,53)가 놓여진다. 복합체(51,53) 각각에는 도선(56,57)이 삽입된다. 복합체를 이전의 페이스트 상태에서 구획(상

태로 만들기 위해서 조립체(58)를 열처리한다. 중합체의 유리 전이 온도이상의 높은 온도와 충분한 하중, 바람직하게는 리드 프레임(55)과 도선(56,57)의 합산 무게와 적어도 동일한 하중이 이용될 수 있다. 조립체(58)를 BTA 용액 중에 침지시켜 도전성 복합체(51,53) 상에 BTA의 코팅재(59)를 형성할 수 있다. 코팅재(59)는 인쇄 회로 기판(50), 도선(56,57), 전기 접속부(52,54), 및 리드 프레임(55)의 모든 노출된 표면 상에도 있을 것이다. 리드 프레임(55) 대신에, 저항, 커패시터, 인덕터, 또는 집적 회로 칩을 포함하는 표면 실장 디바이스를 부착할 수 있다.

코팅재(59)를 형성한 다음에는 적당한 밀봉체로 조립체(58)를 밀봉시킬 수 있다.

도 9는 플립 칩(60)이 인쇄 회로 기판(62)에 부착된 조립체(61)의 개략도이다. 종래에 알려진 처리 과정에 따른 플립 칩 부착은 미국 특허 제4,434,434호에 기재되어 있는데, 이 특허는 본 명세서에 참조로 내포되어 있다. 플립 칩 부착에 의해서 집적 회로 칩과 회로 기판은 그 사이에 배선이 아닌 다른 수단으로 서로 결합시킬 수가 있다. 본 발명에서는 플립 칩 부착은 도전성 복합체(68)를 사용하여 달성된다. 칩(60)은 "플립(f)(r)"되어, 즉 거꾸로 되어서 칩 표면 상의 패드(64)가 회로 기판(62)의 패드(66)와 정렬된다. 패드(64)와 패드(66) 사이에는 전기적인 통신이 이루어지도록 소량의 도전성 페이스트(68)가 배설된다. 그 후에 조립체(61)에 고온과 고압, 바람직하게는 적어도 약 5 psi 이상의 압력을 가하여 페이스트(68)를 복합체(68)로 변환시켜 전기적 통신이 영구히 이루어지게 한다. BTA 용액과 용제(solvent)에 조립체(61)를 침지시켜 복합체(68)에 코팅재(69)를 도포시킬 수 있다.

BTA를 방울 형태로 사용하기 위해서 분무 스프레이(atomized spray)를 이용할 수 있다.

도 10은 에컨대 에폭시 수지와 같은 밀봉체로 복합체(68)와 코팅재(69)를 밀봉한 상태의 도 9에 도시된 조립체(61)의 횡단면도이다.

도전성 페이스트의 한가지 용도는 PbSn 땀납을 대체할 수 있는 상호 접속기술에서 접착제로서이다. 상호 접속은 다양한 환경 조건하에서 전압을 인가한 상태에서 행해지고 있다. 따라서 내식성과 내용해성에 대한 지식이 매우 중요하다.

본 발명은 은이나 금 입자들을 고밀도로 로딩시켜 제작한 중합체/금속 복합체(PMC) 막의 용해와 보호성질에 대한 연구이다. 벤조트리아졸(BTA)과 BTA 유도체를 갖는 또는 갖지 않는 삼포 증류 방향수 방울에서 전기 화학적 테스트를 시찰하였다. 결과는 중합체에 의해 얻어진 일부 보호 성질에도 불구하고 높은 양극 전위에서의 은 페이스트 용해 속도는 매우 낮으며, 파국적인 은 제거 속도인 적어도 35.6 nm/초에 해당하는 10- A/cm²의 값에 도달한다. 부식 환경에서 아졸 저장소를 갖게 되면, 이 속도는 105배까지 감소될 수 있다. 이 아졸의 영향은 전해질 은이동의 가능성을 크게 줄여주지만, Ag 용해 속도는 동일한 조건하에서 Au 페이스트에 의해 나타나는 양극 활동보다 훨씬 더 높다.

지금까지 불수용성 Ag 이온 착물을 형성하는 질소 함유 헤테로고리 유기 화합물을 함유한 도전성 은/중합체 복합체에 대해서 설명하였지만, 첨부된 특허 청구의 범위에 의해서만 한정되어져야만 하는 본 발명의 범위에서 벗어남이 없이 여러가지로 수정 및 변형이 가능함은 발명 기술 분야의 통상의 전문가에게 자명할 것이다.

(57)청구의 범위

청구항1

습기에 노출될 시에 Ag의 전기 화학적 이동도가 감소되는 구조물에 있어서, 기판 표면 상에 제1 도전 영역을 갖는 제1 기판은 입자들 및 적어도 하나 이상의 중합체를 함유하되, 상기 제1 도전 영역상에 전기적으로 접속된 상태로 위치한 도전성 복합체(conductive composite), 및 상기 도전성 복합체 상에 위치한 질소 함유 헤테로고리 유기 화합물(heterocyclic organic Compound)을 함유한 코팅재를 포함하며, 상기 헤테로고리 유기 화합물의 분자들이 상기 중합체 내에 분포된 것을 특징으로 하는 Ag의 전기 화학적 이동도 감소 구조물.

청구항2

제 1 항에 있어서, 상기 헤테로고리 유기 화합물의 분자 농도가 코팅재로부터 농도 기울기(concentration gradient)를 형성하도록 상기 중합체 내에 분포된 것을 특징으로 하는 Ag의 전기 화학적 이동도 감소 구조물.

청구항3

습기 존재시에 Ag의 전기 화학적 이동도가 감소되는 구조물에 있어서, 서로 공간적으로 분리된 제1 및 제2의 전기 접속부는 입자들 및 적어도 하나 이상의 중합체를 함유하되, 상기 제1 및 제2 전기접촉부 사이에 전기적으로 접속된 상태로 위치한 도전성 복합체 및 상기 도전성 복합체와 물리적으로 접촉한 질소 함유 헤테로고리 유기 화합물로 된 코팅재를 포함하며, 상기 도전성 복합체가 유기 밀봉체로 밀봉된 것을 특징으로 하는 Ag의 전기 화학적 이동도 감소 구조물.

물.

청구항4

제 3 항에 있어서, 상기 유기 밀봉체는 에폭시 수지와 열경화성 수지로 이루어진 그룹에서 선택되는 것을 특징으로 하는 Ag의 전기 화학적 이동도 감소 구조물.

청구항5

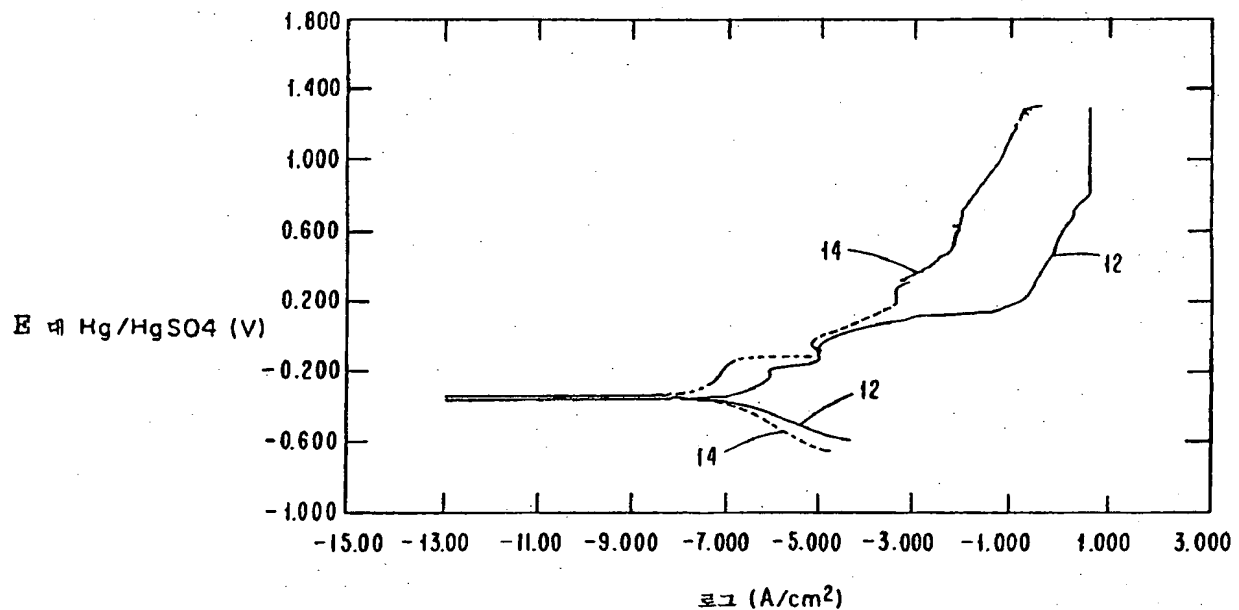
제 3 항에 있어서, 상기 헤테로고리 유기 화합물이 상기 중합체를 통해 상기온 입자들에 확산되는 것을 특징으로 하는 Ag의 전기 화학적 이동도 감소 구조물.

청구항6

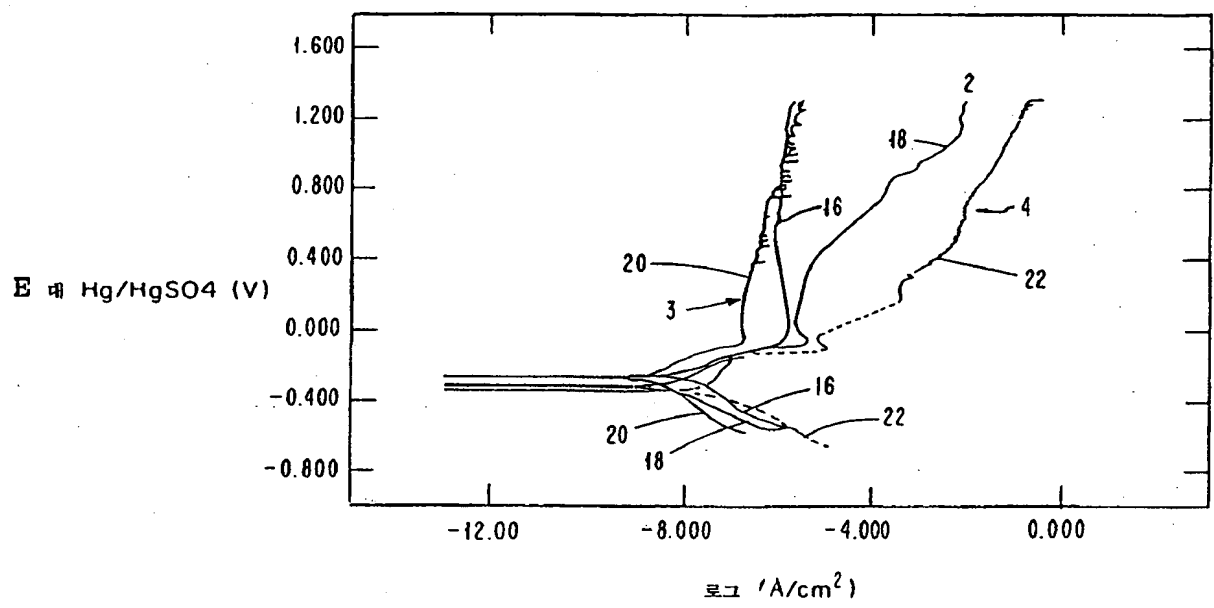
고체 물질을 형성하도록 경화된 중합체, 도전성을 나타내도록 침투 임계치(percolation threshold)를 초과하는 충분한 체적을 갖는 상기 중합체 내의 은 입자들,상기 중합체 내에 분포된 헤테로고리 유기 고리 화합물의 분자들, 및 상기 중합체 내에 형성되며, 상기 은 입자들로부터 형성된 이온들을 갖는 Ag 헤테로고리 유기 화합물 착물들(Ag-heterocyclic organic compound complexes) 을 포함하는 것을 특징으로 하는 도전성 복합체.

도면

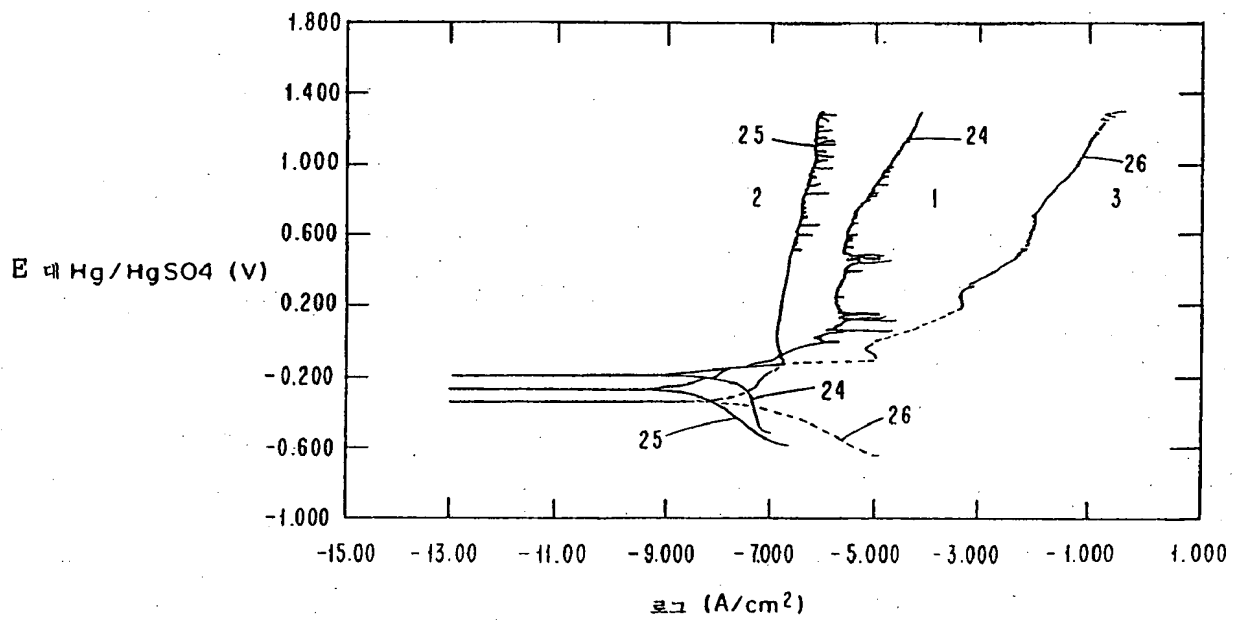
도면1



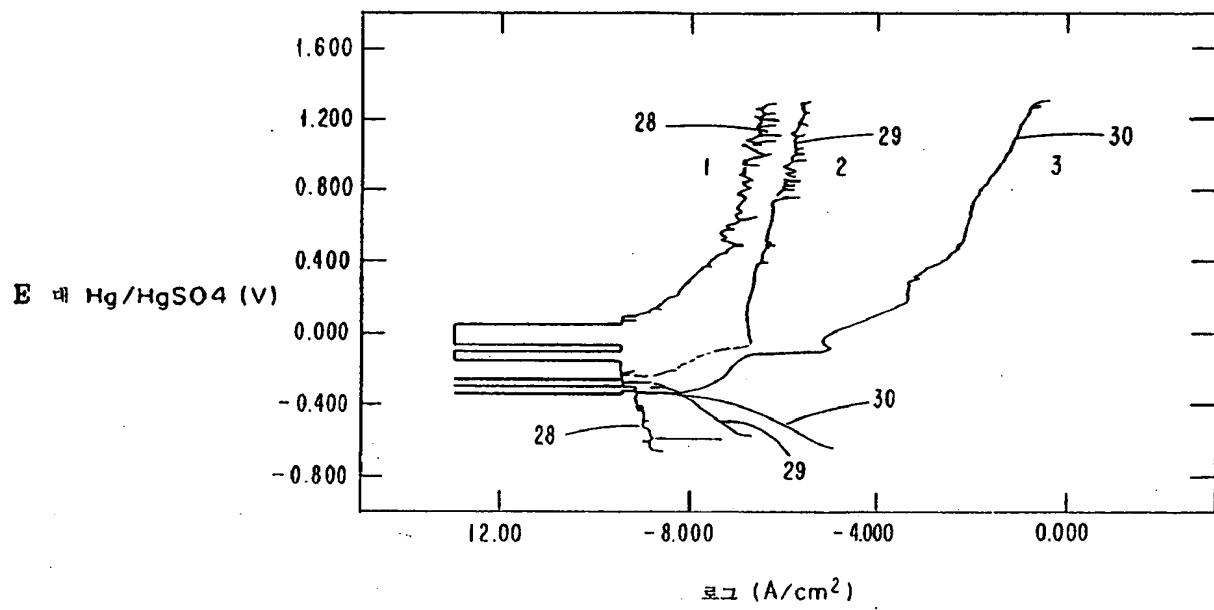
도면2



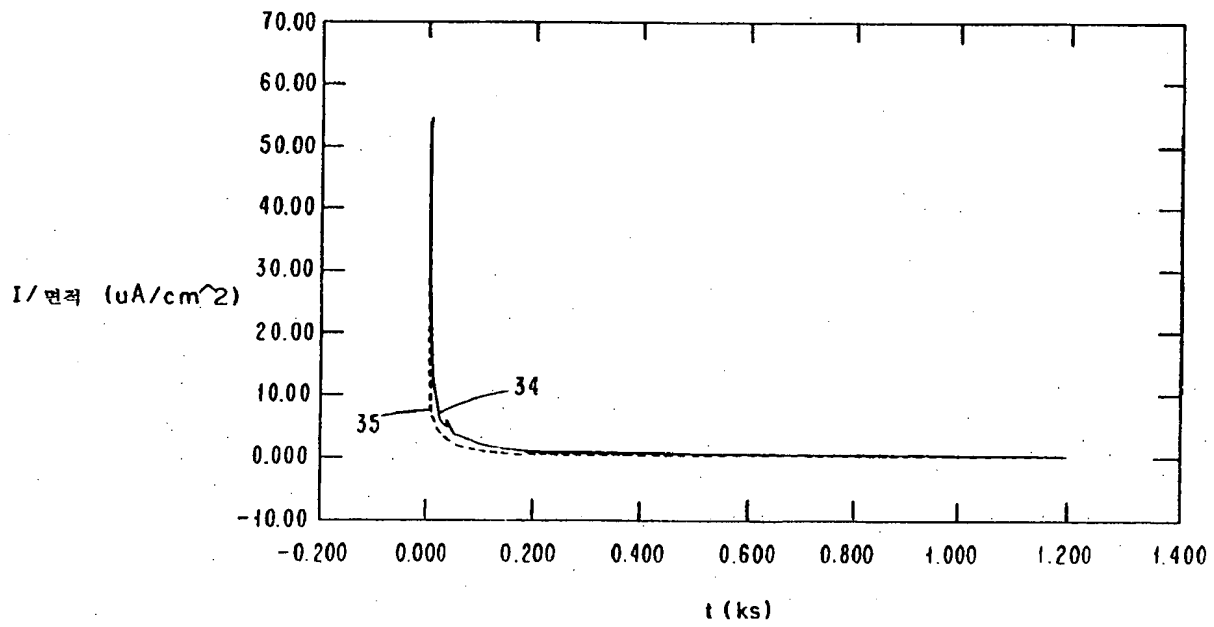
도면3



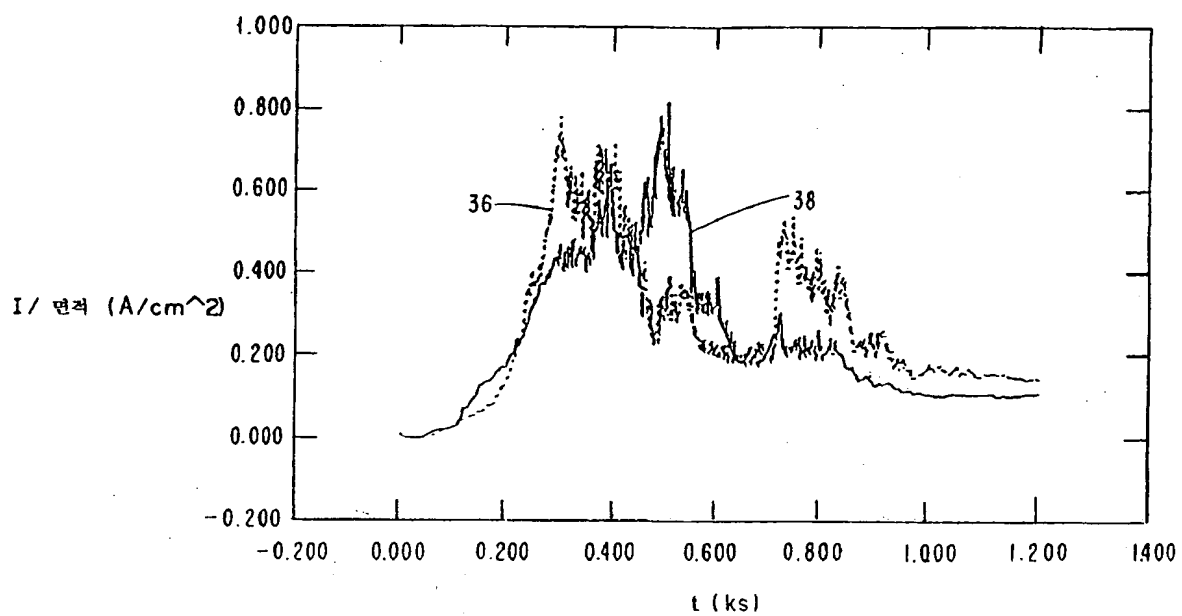
도면4



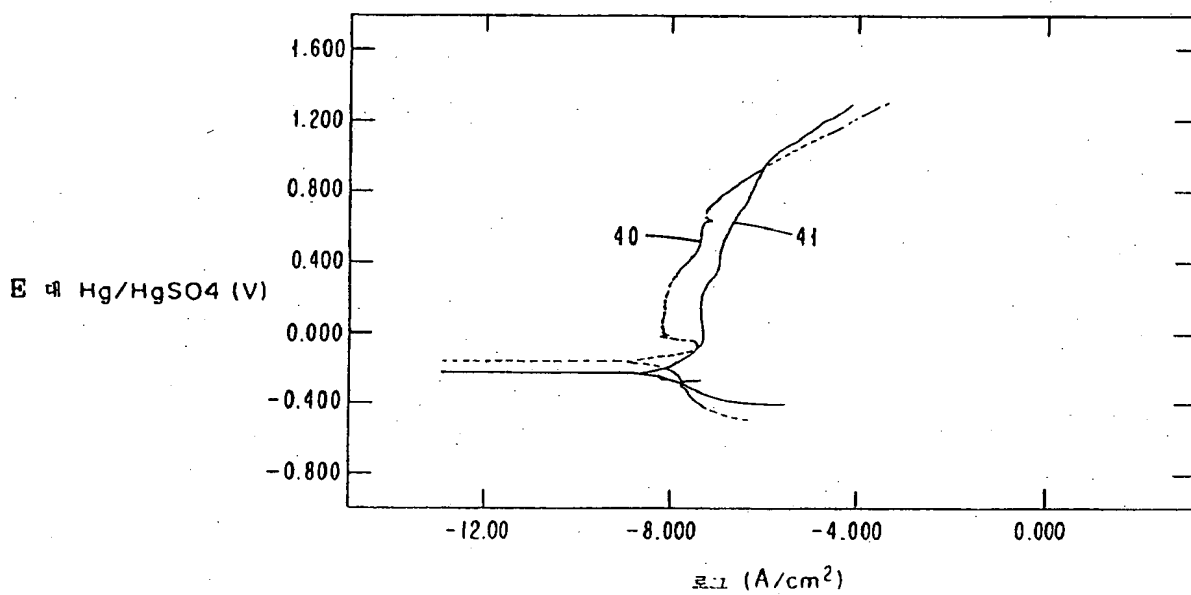
도면5



도면6

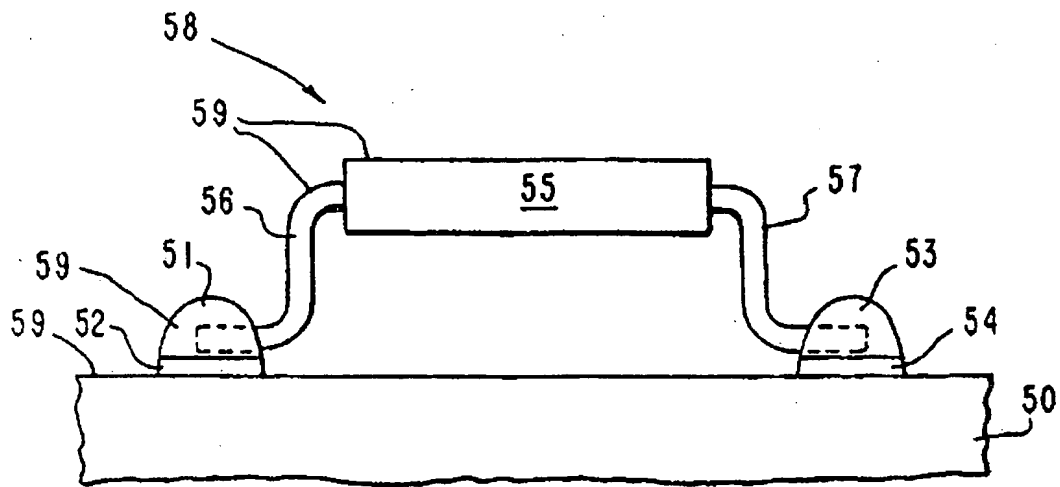


도면7

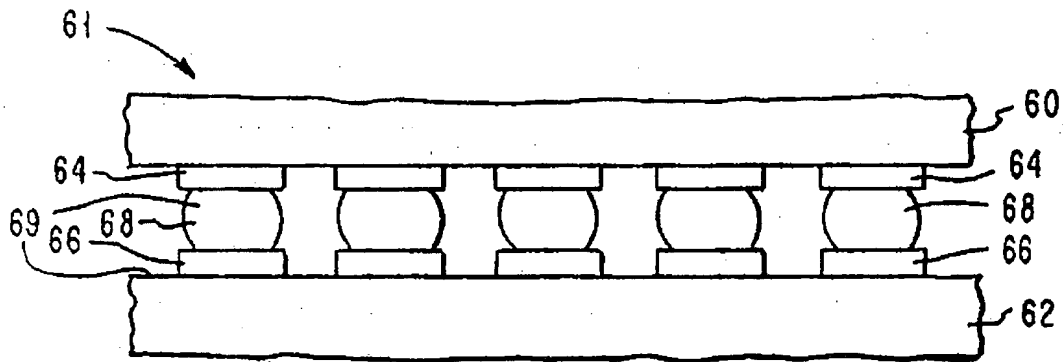


도면8

BEST AVAILABLE COPY



도면9



도면10

